

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 décembre 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/106363 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C03C 17/36

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP03/50227

(22) Date de dépôt international : 13 juin 2003 (13.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02077435.2 17 juin 2002 (17.06.2002) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
GLAVERBEL [BE/BE]; Chaussée de La Hulpe, 166,  
B-1170 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DE-  
CROUPET, Daniel [BE/BE]; GLAVERBEL - Centre R  
& D, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE). DEPAUW,  
Jean-Michel [BE/BE]; GLAVERBEL - Centre R & D,  
Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).

(74) Mandataires : FARMER, Guy etc.; GLAVERBEL - Centre  
R & D, Department Intellectual Property, Rue de l'Aurore,  
2, B-6040 Jumet (BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet eurasien (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US  
seulement

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF A GLAZED PIECE PROVIDED WITH A MULTI-LAYER COATING

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN VITRAGE POURVU D'UN REVÊTEMENT MULTICOUCHE

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of a glazed piece provided with a multi-layer coating deposited by cathodic atomisation, a glazed piece provided with a multi-layer coating and a crowned or tempered glazed piece provided with a multi-layer coating. According to the invention, at least one first transparent dielectric layer is deposited, followed by a functional layer based on a material which reflects infra-red radiation. A first protective layer is then deposited with at most 3nm of a material having an electronegativity difference to oxygen of less than 1.9, followed by deposition of a second protective layer, with at most 7nm of a material with an electronegativity difference to oxygen of greater than 1.4. At least one second transparent dielectric layer is then deposited. The invention is particularly advantageous for the formation of glazed pieces with low emissivity or for solar protection which are crowned or tempered after deposition of the coating.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un vitrage pourvu d'un revêtement multicouche déposé par pulvérisation cathodique, au vitrage muni d'un revêtement multicouche et à un vitrage bombé ou trempé muni d'un revêtement multicouche. Selon l'invention, on dépose au moins une première couche diélectrique transparente suivie par le dépôt d'une couche fonctionnelle à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge. On dépose ensuite une première couche de protection d'au plus 3 nm d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,9, suivie du dépôt d'une seconde couche de protection d'au plus 7 nm d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,4. Puis on dépose au moins une seconde couche diélectrique transparente. L'invention est particulièrement avantageuse pour former des vitrages à faible émissivité ou de protection solaire qui sont bombés ou trempés après dépôt du revêtement.

WO 03/106363 A2

## Procédé de fabrication d'un vitrage pourvu d'un revêtement multicouche

L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un vitrage pourvu d'un revêtement multicouche, déposé sur un substrat en verre par pulvérisation cathodique sous pression réduite, apte à subir un traitement thermique à température élevée, tel qu'une opération de bombage, de recuit ou de trempe thermique, ainsi qu'à un vitrage pourvu d'un revêtement multicouche apte à subir un traitement thermique à température élevée.

Les vitrages pourvus d'un revêtement multicouche dont il est fait référence dans la présente invention sont utilisés pour améliorer l'isolation thermique des grandes surfaces vitrées et réduire ainsi les déperditions d'énergie et les coûts de chauffage en période froide. Le revêtement multicouche est un revêtement à faible émissivité qui réduit la déperdition de chaleur par rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde. Ces vitrages peuvent aussi être utilisés en tant que protection solaire pour réduire le risque de surchauffe excessive, d'un espace clos ayant de grandes surfaces vitrées, dû à l'ensoleillement et ainsi réduire l'effort de climatisation à consentir en été.

Ces vitrages sont destinés à équiper aussi bien des bâtiments que des véhicules automobiles. On est parfois amené à effectuer une opération de renforcement mécanique du vitrage, telle qu'une trempe thermique, pour améliorer sa résistance aux contraintes mécaniques. Dans le domaine de l'automobile par exemple, on est aussi souvent amené à bomber le vitrage, notamment pour réaliser la mise en forme d'un pare-brise.

Dans les processus de fabrication et de mise en forme des vitrages, il y a certains avantages à effectuer ces opérations de trempe et de bombage sur le substrat déjà revêtu au lieu de revêtir un substrat déjà mis en forme. Toutefois, ces opérations sont réalisées à une température relativement élevée, température à laquelle le revêtement a tendance à se détériorer et à perdre ses propriétés optiques et ses propriétés vis-à-vis du rayonnement infrarouge.

On constate que la détérioration du revêtement multicouche est parfois due à une oxydation de la couche destinée à réfléchir le rayonnement infrarouge au cours du traitement thermique. Une solution souvent proposée pour tenter de résoudre ce problème et d'obtenir un vitrage qui ait les caractéristiques requises après traitement thermique est de prévoir une couche de métal sacrificiel judicieusement disposée à l'intérieur du revêtement. Ce métal sacrificiel s'oxyde à la place de la couche destinée à réfléchir le rayonnement infrarouge tout en la protégeant.

Un exemple de cette solution est proposé par le brevet EP 233 003 B1 qui décrit un empilage de couches à base d'argent comme réflecteur infrarouge entouré d'oxyde d'étain. Ce brevet prévoit une couche de métal additionnel, sélectionné parmi l'aluminium, le titane, le zinc et le tantale, déposée sur la couche d'argent, et éventuellement aussi sous l'argent. Ce métal additionnel capte l'oxygène et s'oxyde au cours du traitement thermique en protégeant ainsi l'argent de l'oxydation.

Sous sa forme métallique, le métal additionnel est absorbant, ce qui tend à réduire la transmission lumineuse du revêtement. En vue d'obtenir un produit fini à transmission lumineuse élevée, ce brevet propose dès lors d'utiliser la quantité de métal juste suffisante pour protéger la couche d'argent tout au long du traitement thermique tout en évitant qu'il ne reste du métal additionnel absorbant dans le produit fini. La quantité de métal additionnel à prévoir dépend donc de la température et de la durée du traitement thermique.

Avec la solution proposée par le brevet EP 233 003 B1, il est difficile d'obtenir un produit de qualité constante pendant une longue période de production, et, pour des vitrages de forme complexe, il peut être difficile d'obtenir une qualité uniforme sur toute la surface. De plus, lorsqu'il faut bomber ou tremper des vitrages d'épaisseurs ou de formes différentes, les conditions de température et de temps du traitement thermique doivent être modifiées et il est dès lors nécessaire de changer l'épaisseur de métal additionnel pour s'adapter à ces modifications des conditions de traitement.

L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un vitrage pourvu d'un revêtement multicouche, déposé sur un substrat en verre par

pulvérisation cathodique sous pression réduite, caractérisé en ce qu'on dépose sur le substrat au moins une première couche diélectrique transparente suivie par le dépôt d'une couche fonctionnelle à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, en ce qu'on dépose sur la dite couche fonctionnelle, sous une atmosphère comprenant au plus 20% d'oxygène, une première couche de protection d'au plus 3 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,9 et dont la valeur de l'électronégativité est inférieure à celle du dit matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, suivie du dépôt, sous une atmosphère comprenant au plus 50% d'oxygène, d'une seconde couche de protection d'au plus 7 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,4 et en ce qu'on dépose ensuite au moins une seconde couche diélectrique transparente.

Les valeurs d'électronégativité des éléments telles qu'utilisées dans la présente invention sont des valeurs moyennes classées selon l'échelle de Pauling et obtenues à partir de données thermochimiques. A titre de clarification, les valeurs d'électronégativité sont reprises ci-après pour les quelques éléments suivants :

Ag	1,93	Au	2,54	Pd	2,20	Pt	2,28
Al	1,61	O <sub>2</sub>	3,44	Si	1,90	Ti	1,54
Cr	1,66	Ni	1,90	Cu	1,65	Zn	1,81
Zr	1,33	Sn	1,96	Sb	2,05	Pb	2,33
Bi	2,02	Ta	1,5	Hf	1,3	In	1,78

Les couches transparentes diélectriques ont pour but premier de réduire la réflexion lumineuse du revêtement par effet d'interférence, car la couche fonctionnelle à base d'un matériau qui réfléchit le rayonnement infrarouge a tendance à réfléchir aussi le rayonnement visible. Elles favorisent l'obtention d'un vitrage réfléchissant l'infrarouge à haute transmission lumineuse. Ces couches diélectriques transparentes assurent aussi une certaine protection de la couche fonctionnelle contre les agressions physiques ou chimiques externes et celle déposée sur le substrat joue un rôle favorable dans l'adhérence du revêtement au vitrage. Ces couches transparentes diélectriques agissent également sur la teinte en transmission

et en réflexion du produit obtenu.

Selon l'invention, le matériau de la première couche de protection déposé directement sur la couche fonctionnelle possède une avidité limitée vis-à-vis de l'oxygène, puisque la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,9, tout en restant plus avide d'oxygène que le matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge pour éviter le passage d'oxygène au dit matériau. Ceci est contraire à l'enseignement de l'art antérieur, puisque ce dernier nous enseigne qu'il faut protéger la couche fonctionnelle par une couche avide d'oxygène, tel que Ti ou Ta, qui va absorber l'oxygène pour éviter que ce ne soit la couche fonctionnelle qui s'oxyde en perdant de ce fait ses propriétés essentielles.

Nous avons trouvé que, de manière surprenante, l'invention fournit un procédé de fabrication qui favorise l'obtention d'un vitrage de qualité stable et homogène. Avec le procédé selon l'invention on peut obtenir un vitrage pourvu d'un revêtement multicouche qui est particulièrement apte à alimenter une chaîne de fabrication où il doit subir un traitement thermique à température élevée, tel qu'une opération de bombage, de recuit ou de trempe thermique. En effet, même si les conditions de durée et de température du traitement thermique changent sensiblement en cours de fabrication ou d'une campagne de fabrication à l'autre, ces changements auront nettement moins d'influence sur les propriétés optiques et calorifiques du vitrage fini que selon l'art antérieur, voire aucune influence si la structure du revêtement est judicieusement choisie. Le procédé selon l'invention permet dès lors de ne pas devoir modifier la structure du revêtement selon les caractéristiques du traitement thermique que le vitrage doit subir.

Un autre avantage de l'invention est qu'en choisissant judicieusement les couches diélectriques transparentes, le procédé selon l'invention permet l'obtention d'un vitrage pourvu d'un revêtement multicouche dont les propriétés optiques évoluent peu ou non significativement pendant le traitement thermique, de telle sorte qu'un vitrage ayant subi un traitement thermique pourra être juxtaposé à un vitrage provenant du même procédé de fabrication selon l'invention mais n'ayant pas subi de traitement thermique sans différence esthétique indésirable.

La raison de cet effet surprenant n'est pas bien comprise. On pense

toutefois que la juxtaposition des première et seconde couches de protection sur la couche fonctionnelle, dans les conditions spécifiée par l'invention, joue un rôle fondamental. On pense notamment que comme le matériau de la première couche de protection est relativement peu avide d'oxygène, son degré d'oxydation ne varie pas brutalement, il n'atteint pas trop vite la saturation et forme un écran stable pour la couche fonctionnelle. Etant donné qu'elle est mince, puisque son épaisseur géométrique ne dépasse pas 3 nm, la première couche de protection peut avoir un impact limité sur l'absorption du revêtement et il est plus facile d'obtenir un niveau d'oxydation suffisant pour une bonne transparence. Cette première couche de protection joue ainsi un rôle stabilisant sur les propriétés du revêtement. Le matériau de la seconde couche de protection est quant à lui suffisamment avide d'oxygène pour avoir tendance à retenir son oxygène et à ne pas s'en séparer trop facilement, ce qui permet l'utilisation d'une faible épaisseur pour la première couche de protection.

De préférence, la première couche de protection est composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,8, et de préférence inférieure à 1,7. En adoptant de telles différences d'électronégativité par rapport à l'oxygène, on tend à renforcer l'effet stabilisant de la première couche.

De préférence, la seconde couche de protection est composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,6, et de préférence supérieure à 1,8. On renforce ainsi l'attrait de la seconde couche vis-à-vis de l'oxygène, de sorte qu'elle conserve plus aisément son oxygène pendant un traitement thermique, empêchant ainsi la diffusion de l'oxygène vers la couche fonctionnelle.

De préférence, la valeur de l'électronégativité du matériau de la première couche de protection est inférieure d'au moins 0,05 à celle du matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge. Ceci réduit le risque du passage de l'oxygène de la première couche de protection vers la couche fonctionnelle pendant un traitement thermique.

De préférence, le matériau de la seconde couche de protection possède une valeur d'électronégativité inférieure, de préférence d'au moins 0,1 et

avantageusement d'au moins 0,2, à la valeur d'électronégativité du matériau de la première couche de protection.

On a découvert que le fait d'utiliser comme matériau de la seconde couche de protection un matériau dont la valeur de l'électronégativité est plus faible que celle du matériau de la première couche renforce l'effet bénéfique de l'invention. On pense que la différence entre les deux matériaux réduit le risque de passage d'oxygène vers la couche fonctionnelle pendant un traitement thermique par le fait que la seconde couche de protection est plus avide d'oxygène que la première couche de protection et que dès lors la seconde couche de protection tend à conserver plus facilement l'oxygène.

La couche fonctionnelle à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge est une couche métallique par exemple à base d'aluminium, de cuivre, de zinc, de nickel ou d'un métal noble tel que l'or, l'argent, le platine ou le palladium. De préférence, le matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge est un matériau à base d'argent. L'argent est un matériau bien adapté pour être utilisé en tant que couche fonctionnelle étant donné ses excellentes propriétés de réflexion de l'infrarouge par rapport à son prix de revient et à la facilité d'utilisation dans les dispositifs de dépôt de couche par pulvérisation cathodique sous pression réduite. Il peut s'agir d'argent pur, d'un alliage d'argent par exemple avec du cuivre, de l'aluminium, ou d'argent avec une petite quantité, de l'ordre de 0,5 à 5% de palladium, de cuivre, d'aluminium, d'or ou de platine, de préférence de palladium.

La première couche de protection peut par exemple être à base d'un matériau choisi parmi le zinc, le cuivre, le nickel, le chrome, l'indium, l'inox ou l'étain et leurs alliages, à l'état métallique ou sous-oxydé.

De préférence, la première couche de protection est à base de Ni, et avantageusement un alliage à base de NiCr. Un alliage qui est particulièrement bien adapté est l'alliage NiCr 80/20. L'alliage de Ni peut être déposé à l'état métallique pur ou à l'état sous-oxydé, nitruré ou sous la forme d'un oxynitride. On a trouvé que ce matériau était particulièrement bien adapté pour former une première couche de protection stabilisante sous une très faible épaisseur favorable à l'obtention d'un vitrage à haute transmission lumineuse.

De préférence, le matériau de la seconde couche de protection est choisi parmi le titane, l'aluminium ou le tantale et leurs alliages, avantageusement le titane. Ces éléments retiennent fortement l'oxygène et forment des oxydes transparents, ils sont dès lors très appropriés en tant que seconde couche de protection aux fins de l'invention.

De préférence, la première couche de protection est déposée selon une épaisseur comprise entre 0,5 nm et 2,5 nm, avantageusement 0,5 nm et 2 nm, et de manière optimum 0,6 nm et 1,5 nm. On obtient ainsi le meilleur effet stabilisant dont il a été question ci-dessus.

De préférence, la seconde couche de protection est déposée selon une épaisseur comprise entre 2 nm et 6 nm. On a trouvé que cette gamme d'épaisseurs pour le matériau de la seconde couche de protection était favorable pour retenir l'oxygène et protéger la couche fonctionnelle.

Le matériau de la seconde couche de protection peut être déposé sous forme de métal ou de sous-oxyde à partir d'une cible métallique dans une atmosphère neutre ou légèrement oxydante. Il peut aussi être déposé à partir d'une cible céramique formée par un oxyde métallique dans une atmosphère relativement neutre, par exemple contenant de 10 à 20% d'oxygène, le reste étant formé d'argon. Il est avantageusement ensuite substantiellement totalement oxydé par le plasma oxydant lors du dépôt d'un oxyde métallique formant partie de la seconde couche diélectrique transparente, de telle sorte qu'il soit transparent après dépôt, ce qui facilite l'obtention d'une transmission lumineuse élevée. Après dépôt du revêtement dans sa totalité, la seconde couche de protection est avantageusement formée de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Si la couche suivante est une couche diélectrique déposée dans une atmosphère active d'azote ou d'un mélange azote-oxygène, la seconde couche de protection pourra par exemple être un nitrure ou oxynitrure après dépôt du revêtement, tel que  $\text{AlN}$  ou  $\text{AlN}_x\text{O}_y$ , qui sont transparents.

Si l'objectif visé, en ce qui concerne les propriétés optiques finales du vitrage produit, est une transmission lumineuse plus faible, la seconde couche de protection peut rester partiellement absorbante et comporter des composés



absorbants tels que TiN ou CrN ou réfléchissants tel que ZrN.

Les éléments cités pour la seconde couche de protection sont plus avides d'oxygène que d'azote. Même s'ils sont partiellement ou totalement nitrurés, ils restent avides d'oxygène et donc aptes à capter l'oxygène et à le conserver.

5 De préférence toutefois, le matériau de la seconde couche de protection est déposé sous forme métallique ou sous-oxydée et il est oxydé totalement par le plasma oxydant du dépôt de la couche suivante. On peut ainsi déposer un oxyde à partir d'une cible métallique pour former la seconde couche diélectrique transparente.

10 De préférence, la seconde couche diélectrique transparente est constituée à base d'un élément différent du matériau de la seconde couche de protection. Ceci facilite le choix d'éléments spécifiquement mieux adaptés aux rôles différents joués par les deux couches différentes.

Les première et seconde couches diélectriques transparentes peuvent  
15 être formées par tout oxyde, carbure, oxycarbure, nitrure ou oxynitrure transparent utilisé de manière connue en soi dans le domaine des revêtements formés par pulvérisation cathodique sous pression réduite. On peut citer notamment les nitrures, oxynitrures ou oxydes de silicium, chrome, zirconium ou d'aluminium ; les carbures ou oxycarbures de titane de tantale ou de silicium ; les carbures ou oxycarbures de  
20 chrome ; les oxydes d'étain, de zinc, de titane, de bismuth, de magnésium, de tantale, de niobium, d'indium ; ainsi que les alliages de ces différents éléments. Certains éléments peuvent aussi être avantageusement dopés, tel que par exemple l'oxyde de zinc ou de silicium dopé à l'aluminium.

De préférence, au moins une des première et seconde couches  
25 diélectriques transparentes comprend un oxyde métallique à base de zinc. Lorsque l'argent est utilisé comme matériau réfléchissant l'infrarouge, cet oxyde métallique a un effet bénéfique de passivation de l'argent, ce qui rend la couche fonctionnelle plus résistante à la dégradation chimique, par exemple au cours d'un traitement thermique. Le zinc est aussi un métal qui se prête bien à la pulvérisation cathodique  
30 à pression réduite.

De préférence, le dit oxyde métallique est un oxyde d'un alliage à base

de zinc et d'étain. Comme indiqué ci-dessus, l'oxyde de zinc est particulièrement avantageux. Toutefois, il a tendance à devenir poreux sous forte épaisseur. Un alliage zinc-étain est particulièrement avantageux car il réduit cette tendance. Avantageusement, au moins une des première et seconde couches diélectriques comprend deux couches d'oxyde d'alliages à base de zinc et d'étain dans des proportions différentes. On peut ainsi adapter judicieusement la proportion de zinc dans l'alliage de telle sorte que le diélectrique le plus proche de la couche fonctionnelle ait la concentration la plus élevée en zinc pour favoriser l'effet bénéfique du zinc et de telle sorte que l'autre partie du diélectrique ait une plus faible concentration en zinc pour réduire le risque de porosité de la couche.

Avantageusement, chacune des première et seconde couches diélectriques comprend un oxyde métallique à base de zinc. L'effet bénéfique du zinc est ainsi mieux assuré pour l'ensemble du revêtement.

Dans ce qui précède, on n'a fait référence qu'à une seule couche fonctionnelle. Ce type de revêtement permet d'obtenir aisément des vitrages à faible émissivité très utiles pour l'isolation thermique en périodes froides. En épaississant la couche fonctionnelle, on peut aussi obtenir un vitrage à protection solaire renforcée. Toutefois, lorsque l'on veut renforcer la protection solaire tout en conservant une transmission très élevée, avec un aspect esthétique précis, comme c'est le cas en général pour un pare-brise de véhicule automobile, il est nécessaire de déposer deux, voire trois, couches fonctionnelles. Dès lors, dans une réalisation préférée du procédé selon l'invention, on dépose au moins deux couches fonctionnelles à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge suivie chacune par le dépôt de premières et secondes couches de protection et on dépose au moins une couche intermédiaire diélectrique entre les dites couches fonctionnelles.

Avantageusement, on termine le revêtement multicouche en y déposant une mince couche finale de protection à base de chrome, molybdène, inox, nickel ou titane, ainsi que leurs alliages, et de préférence à base de titane. On obtient ainsi une protection efficace contre les griffes.

L'invention s'étend à un procédé de fabrication d'un vitrage bombé ou trempé pourvu d'un revêtement multicouche, caractérisé en ce qu'un substrat revêtu

selon le procédé décrit ci-dessus est ensuite soumis à une opération de bombage ou de trempe.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un vitrage pourvu d'un revêtement multicouche, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat en verre sur lequel est déposée au moins une couche fonctionnelle à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, la couche fonctionnelle ou au moins une des couches fonctionnelles étant entourée d'au moins une couche diélectrique transparente, et en ce que la dite couche fonctionnelle est surmontée, sur sa face opposée au substrat et directement en contact avec elle, d'une première couche de protection d'au plus 3 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau à base de métal ou semi-métal sous forme métallique, nitrurée ou sous-oxydée dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,9 et dont la valeur de l'électronégativité est inférieure à celle du matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, suivie d'une seconde couche de protection d'au plus 7 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau à base de métal ou de semi-métal sous forme substantiellement totalement oxydée dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,4 et qui est différent du matériau de la couche diélectrique transparente qui lui est directement contiguë.

Selon encore un autre aspect, l'invention se rapporte à un vitrage bombé ou trempé pourvu d'un revêtement multicouche, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat en verre sur lequel est déposée au moins une couche fonctionnelle à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, la couche fonctionnelle ou au moins une des couches fonctionnelles étant entourée d'au moins une couche diélectrique transparente, et en ce que la dite couche fonctionnelle est surmontée, sur sa face opposée au substrat et directement en contact avec elle, d'une première couche de protection d'au plus 3 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau à base de métal ou semi-métal sous forme oxydée ou sous-oxydée dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,9, suivie d'une seconde couche de protection d'au plus 7 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau à base de métal ou de semi-métal sous forme substantiellement totalement oxydée dont la différence d'électronégativité

avec l'oxygène est supérieure à 1,4 et qui est différent du matériau de la couche diélectrique transparente qui lui est directement contiguë. Selon cet aspect de l'invention, on entend par « vitrage bombé ou trempé pourvu d'un revêtement multicouche » que le traitement thermique de trempe ou de bombage a eu lieu après  
5 l'opération de dépôt de couche, c'est donc un substrat déjà revêtu qui a été soumis au processus de trempe ou de bombage.

Les caractéristiques discutées ci-dessus sous l'aspect procédé de l'invention relatives à la structure, à la constitution et à la succession des différentes couches s'appliquent également aux aspects relatifs aux vitrages avant et après  
10 traitement thermique.

Des modes de réalisation préférés de l'invention seront maintenant décrits avec l'aide de quelques exemples nullement limitatifs.

#### Exemple 1.

Une feuille de verre sodo-calcique ordinaire de 2 m sur 1 m et de 4  
15 mm d'épaisseur est placée dans un dispositif de pulvérisation cathodique à pression réduite du type magnétron fabriqué par la société BOC. Elle pénètre tout d'abord dans une première chambre de pulvérisation dans laquelle l'atmosphère est constituée de 20% d'argon et de 80% d'oxygène sous une pression fortement réduite, par rapport à la pression atmosphérique. Sur la feuille de verre, on dépose  
20 tout d'abord une première couche diélectrique transparente. A partir d'une cathode d'un alliage zinc-étain à 52% de zinc et 48% d'étain, on dépose en premier lieu une couche de  $\text{ZnSnO}_x$  de 20 nm d'épaisseur. Dans une atmosphère similaire, on dépose ensuite, sur la couche de  $\text{ZnSnO}_x$ , une autre couche de  $\text{ZnSnO}_x$  de 12 nm à partir d'une cible d'un alliage zinc-étain à 90% de zinc et 10% d'étain. La feuille de verre  
25 passe ensuite dans une autre chambre de pulvérisation où l'atmosphère est constituée à 100% d'argon. On y dépose, sur la couche de  $\text{ZnSnO}_x$ , une couche fonctionnelle formée de 10 nm d'argent à partir d'une cible d'argent pratiquement pur. Dans cette même atmosphère, on dépose ensuite sur l'argent une première couche de protection formée, dans le présent exemple, d'une couche de NiCr de 1  
30 nm d'épaisseur à partir d'une cible d'un alliage à 80% de Ni et à 20% de Cr. Dans une atmosphère à 10% d'oxygène et 90% d'argon, on dépose ensuite sur la couche

de NiCr une seconde couche de protection constituée ici par une couche de  $\text{TiO}_x$  de 5 nm d'épaisseur, à partir d'une cible céramique de  $\text{TiO}_x$ ,  $x$  étant compris entre 1,6 et 1,9. On dépose ensuite sur la couche de  $\text{TiO}_x$ , dans une autre chambre où l'atmosphère est oxydante, soit 80% d'oxygène et 20% d'argon, une seconde couche diélectrique transparente. Pour cela, on dépose tout d'abord une couche de  $\text{ZnSnO}_x$  de 10 nm d'épaisseur à partir d'une cible métallique d'un alliage de ZnSn à 90% de Zn et 10% de Sn. Il est à noter que l'atmosphère oxydante du plasma achève l'oxydation de la couche inférieure de  $\text{TiO}_x$  de telle sorte qu'à la fin du processus de dépôt de la couche de  $\text{ZnSnO}_x$ , le titane est substantiellement totalement oxydé pour former une barrière compacte de  $\text{TiO}_2$ . Le dépôt de la seconde couche diélectrique transparente se poursuit par le dépôt d'une couche de  $\text{ZnSnO}_x$  de 15 nm d'épaisseur dans une atmosphère à 80% d'oxygène et 20% d'argon à partir d'une cible d'un alliage de ZnSn à 52% de Zn et 48% de Sn. Le revêtement est ensuite finalisé par le dépôt d'une couche final de protection de  $\text{TiO}_x$  de 3 nm. Il faut noter que toutes les couches de  $\text{ZnSnO}_x$  sont suffisamment oxydées pour être le plus transparent possible.

Lorsqu'il sort du dispositif de dépôt de couche, le vitrage fraîchement revêtu présente les propriétés suivantes lorsqu'il est observé côté couche :

$TL = 80\%$  ;  $L = 23$  ;  $a = -2$  ;  $b = -13$  ;  $\text{émissivité} = 0,08$ .

Le vitrage revêtu est soumis à une opération de trempe thermique au cours de laquelle il est soumis pendant 4 minutes à une température de  $690^\circ\text{C}$  puis refroidi brutalement par des jets d'air froid. Pendant ce traitement thermique, la couche de NiCr s'oxyde suffisamment pour être transparente tout en constituant un écran efficace et stable pour protéger l'argent. Il semble que la couche  $\text{TiO}_2$  quant à elle conserve son oxygène puisque, comme on va le voir ci-après dans les propriétés du revêtement après trempe, la couche d'argent ne s'est pas oxydée malgré l'épaisseur très mince de l'écran NiCr. La combinaison des première et seconde couches de protection a donc eu un effet particulièrement bénéfique vis-à-vis de la couche fonctionnelle d'argent.

Après ce traitement, le vitrage revêtu et trempé présente les propriétés suivantes, lorsqu'on l'observe côté couche :

$TL = 88\%$  ;  $L = 24,4$  ;  $a = -1,6$  ;  $b = -8,6$  ;  $\text{émissivité} = 0,05$  ;

la résistivité électrique superficielle de la couche est de 3,8 ohms par carré et le coefficient  $k$  (« U value ») est inférieur à  $1,2 \text{ W/m}^2.\text{K}$ .

Ce vitrage revêtu est ensuite assemblé en double vitrage avec une autre feuille de verre clair de 4 mm, le revêtement étant disposé côté de l'espace intérieur du double vitrage. En observant le double vitrage côté couche disposée en position 3, c'est-à-dire qu'on voit d'abord la feuille de verre clair sans couche, puis le vitrage pourvu du revêtement observé côté couche, on note les propriétés suivantes :  
 $TL = 79,2\%$  ;  $L = 34,5$  ;  $a = -1,4$  ;  $b = -4$ .

Dans cet exemple, ainsi que dans les exemples suivants sauf indication contraire, les transmissions lumineuses (TL) sont établies sous l'illuminant C et les valeurs  $L$ ,  $a$ ,  $b$  sont les valeurs selon le système Lab de Hunter.

A titre de variante, la seconde couche de protection de  $\text{TiO}_x$  a été déposée à partir d'une cible métallique en atmosphère de 20% d'oxygène au lieu d'utiliser une cible céramique, toute autre chose restant égale. Les propriétés obtenues pour le vitrage revêtu étaient identiques.

#### Exemple 2.

On réalise le dépôt d'un revêtement par un procédé de dépôt en tout point identique au procédé décrit dans l'exemple 1, excepté qu'il est réalisé sur une feuille de verre dont l'épaisseur est 6 mm au lieu de 4 mm.

Le vitrage pourvu de son revêtement est soumis à une opération de trempe thermique au cours de laquelle il est soumis pendant 6 minutes à une température de  $690^\circ\text{C}$  puis refroidi brutalement par des jets d'air froid. Après ce traitement, le vitrage revêtu et trempé présente les propriétés suivantes, en observation côté couche :

$TL = 87,4\%$  ;  $L = 23,1$  ;  $a = -1,3$  ;  $b = -8,9$  ;  $\text{émissivité} = 0,05$  ;  
la résistivité électrique superficielle de la couche est de 3,7 ohms par carré.

Ce vitrage revêtu est ensuite assemblé en double vitrage avec une autre feuille de verre clair de 4 mm, le revêtement étant disposé côté de l'espace intérieur du double vitrage. En observant le double vitrage côté couche disposée en position 3, on note les propriétés suivantes :

$TL = 77,8\%$  ;  $L = 34,0$  ;  $a = -1,2$  ;  $b = -4,2$ .

En comparant les exemples 1 et 2, on constate que, pour un même procédé de dépôt de couche avec une même structure de revêtement, le changement des conditions de température et de durée de l'opération de trempe thermique entre les deux exemples n'a pas significativement modifié les propriétés optiques, colorimétriques et thermiques. Le procédé selon l'invention permet donc de réaliser un revêtement stable qui est peu dépendant du traitement thermique qu'il subit.

### Exemple 3.

On réalise le dépôt d'un revêtement par un procédé de dépôt en tout point identique au procédé décrit dans l'exemple 1, excepté qu'il est réalisé sur une feuille de verre dont l'épaisseur est 8 mm au lieu de 4 mm.

Le vitrage pourvu de son revêtement est soumis à une opération de trempe thermique au cours de laquelle il est soumis pendant 8 minutes à une température de 690°C puis refroidi brutalement par des jets d'air froid. Après ce traitement, le vitrage revêtu et trempé présente les propriétés suivantes, en observation côté couche :

TL= 86,4% ; L=23,3 ; a=-1,6 ; b=-9,4 ; émissivité=0,05 ;  
la résistivité électrique superficielle de la couche est de 3,6 ohms par carré.

Ce vitrage revêtu est ensuite assemblé en double vitrage avec une autre feuille de verre clair de 4 mm, le revêtement étant disposé côté de l'espace intérieur du double vitrage. En observant le double vitrage côté couche disposée en position 3, on note les propriétés suivantes :

TL= 77,4% ; L=34,0 ; a=-1,2 ; b=-4,0.

En comparant les exemples 1 et 3, on constate que, pour un même procédé de dépôt de couche avec une même structure de revêtement, le changement des conditions de température et de durée de l'opération de trempe thermique entre les deux exemples n'a pas significativement modifié les propriétés optiques, colorimétriques et thermiques, bien que le temps à température élevée ait doublé. Le procédé selon l'invention permet donc de réaliser un revêtement stable qui est peu dépendant du traitement thermique qu'il subit.

### Exemple 4.

Dans un dispositif de pulvérisation cathodique à pression réduite du

type magnétron, on dépose, sur une feuille de verre de 6 mm, un revêtement selon la séquence suivante. On dépose une première couche diélectrique transparente formée par une couche de nitrure d'aluminium de 10 nm d'épaisseur suivie par une couche d'oxyde de zinc dopé avec 5% d'aluminium d'une épaisseur de 20 nm. Le nitrure d'aluminium est déposé à partir d'un cible d'aluminium dans une atmosphère composée de 60% d'argon et 40% d'azote. L'oxyde de zinc est déposé à partir d'une cible de zinc dopé avec 5% d'aluminium dans une atmosphère formée de 70% d'oxygène et 30% d'argon. On dépose ensuite, en atmosphère neutre formée de 95% d'argon et 5% d'oxygène, une couche fonctionnelle constituée de 10,5 nm d'argent dopé avec 1% de palladium. Dans la même atmosphère neutre, on dépose une première couche de protection formée de 0,8 nm de zinc, puis une seconde couche de protection constituée par 4 nm de tantale. On dépose ensuite une seconde couche diélectrique transparente formée de 15 nm d'oxyde de zinc dopé avec 5% d'aluminium suivi de 17 nm de nitrure de silicium. L'oxyde de zinc dopé aluminium est déposé en atmosphère oxydante de 70% O<sub>2</sub> et 30% Ar, et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est déposé sous 40% d'Ar et 60% d'azote.

Les propriétés du vitrage revêtu après dépôt sont les suivantes lorsqu'il est observé côté couche :

TL= 84% ; L=25 ; a=0 ; b=-12 ; émissivité= 0,06.

Ce vitrage revêtu est ensuite assemblé en double vitrage avec une autre feuille de verre clair de 6 mm, le revêtement étant disposé côté de l'espace intérieur du double vitrage. En observant le double vitrage côté couche disposée en position 3, on note les propriétés suivantes :

TL= 75% ; L=36 ; a=0 ; b=-6.

Le vitrage simple pourvu de son revêtement est soumis à une opération de trempe thermique au cours de laquelle il est soumis pendant 6 minutes à une température de 690°C puis refroidi brutalement par des jets d'air froid. Après ce traitement, le vitrage revêtu et trempé présente les propriétés suivantes, en observation côté couche :

TL= 86% ; L=23 ; a=-1 ; b=-10 ; émissivité=0,04 ;

la résistivité électrique superficielle de la couche est de 3,4 ohms par carré.



En analysant les propriétés du vitrage, on observe que le revêtement a très bien supporté l'opération de trempe sans dégradation de la couche fonctionnelle.

Ce vitrage revêtu et trempé est ensuite assemblé en double vitrage avec une autre feuille de verre clair de 6 mm, le revêtement étant disposé côté de l'espace intérieur du double vitrage. En observant le double vitrage côté couche disposée en position 3, on note les propriétés suivantes :

TL= 77% ; L=34 ; a=-1 ; b=-5.

Il est remarquable que les propriétés optiques n'aient pratiquement pas changé et que les vitrages trempés ou non sont tout à fait juxtaposables sur le même bâtiment.

#### Exemple 5.

Dans un dispositif de pulvérisation cathodique à pression réduite du type magnétron, on dépose, sur une feuille de verre de 2 mm d'épaisseur, un revêtement selon la séquence suivante. On dépose une première couche diélectrique transparente de 30 nm d'épaisseur constituée par un oxyde mixte zinc-étain déposé à partir d'une cible métallique d'un alliage zinc-étain 90% de zinc, 10% d'étain, dans une atmosphère à 100% d'oxygène. On dépose ensuite une couche fonctionnelle de 10 nm d'argent en atmosphère neutre à 100% d'argon. Sur la couche d'argent, on dépose une première couche de protection de 0,7 nm de NiCr 80/20 en atmosphère de 100% d'argon. Sur cette première couche de protection, on dépose une seconde couche de protection de 3 nm de  $TiO_x$  à partir d'une cible de titane métallique sous une atmosphère à 20% d'oxygène. On dépose ensuite une couche intermédiaire diélectrique transparente constituée par 70 nm de  $ZnSnO_x$  de la même manière que la première couche diélectrique transparente. La couche  $TiO_x$  est oxydée totalement par le plasma de dépôt de  $ZnSnO_x$ . On dépose une seconde couche fonctionnelle de 10 nm d'argent suivi de 1,5 nm d'une première couche de protection en NiCr, les deux couches étant déposées dans une atmosphère à 5% d'oxygène. Puis on dépose 2,5 nm d'une seconde couche de protection de  $TiO_x$  à partir d'une cible métallique dans 20% d'oxygène. Le second diélectrique transparent est formé par 20 nm de  $ZnSnO_x$  déposé dans 100% d'oxygène. Le plasma du dépôt de second diélectrique oxyde complètement la couche sous-jacente de  $TiO_x$ . Une couche finale de

protection à base de titane de 3 nm est déposée pour protéger le revêtement.

Les propriétés du vitrage revêtu après dépôt sont les suivantes lorsqu'il est observé côté couche :

TL= 60% ; L=45 ; a=+3 ; b=+11 ; émissivité= 0,05.

5 Le vitrage selon cet exemple est destiné à former un pare-brise de véhicule automobile dont le revêtement assure une protection solaire pour éviter l'échauffement excessif de l'habitacle.

Le vitrage revêtu est soumis à une opération de bombage de 12 minutes à 650°C pour lui imposer la forme que doit avoir le pare-brise.

10 Après ce traitement, le vitrage revêtu et bombé présente les propriétés suivantes, en observation côté couche :

TL= 74% ; L=39 ; a=+5 ; b=+9 ; émissivité= 0,02 ;

la résistivité électrique superficielle de la couche est de 2,4 ohms par carré, valeur avantageuse pour servir de couche chauffante.

15 Le vitrage revêtu et bombé est ensuite assemblé en vitrage feuilleté avec une feuille de verre clair de 2 mm d'épaisseur à l'aide d'un film de PVB de 0,76 mm.

20 Les propriétés du vitrage feuilleté avec la couche en position 2 (la position 1 étant la face extérieure par rapport au pare-brise installé sur le véhicule) sont les suivantes :

TL= 75,5% ; L=35 ; a=-3 ; b=-4 ; Transmission énergétique TE selon Moon = 45% ; Réflexion énergétique RE selon Moon = 34% ;

la transmission lumineuse étant ici déterminée sous l'illuminant A.

25 On constate que le revêtement a très bien supporté l'opération de bombage.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un vitrage pourvu d'un revêtement multicouche, déposé sur un substrat en verre par pulvérisation cathodique sous pression réduite, caractérisé en ce qu'on dépose sur le substrat au moins une première couche diélectrique transparente suivie par le dépôt d'une couche  
5 fonctionnelle à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, en ce qu'on dépose sur la dite couche fonctionnelle, sous une atmosphère comprenant au plus 20% d'oxygène, une première couche de protection d'au plus 3 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,9 et dont la valeur de l'électronégativité est inférieure à  
10 celle du matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, suivie du dépôt, sous une atmosphère comprenant au plus 50% d'oxygène, d'une seconde couche de protection d'au plus 7 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,4 et en ce qu'on dépose ensuite au moins une seconde couche diélectrique transparente.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première couche de protection est composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,8, et de préférence inférieure à 1,7.

20 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la seconde couche de protection est composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,6, et de préférence supérieure à 1,8.

25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la valeur de l'électronégativité du matériau de la première couche de protection est inférieure d'au moins 0,05 à celle du matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le matériau de la seconde couche de protection possède une

valeur d'électronégativité inférieure à la valeur d'électronégativité du matériau de la première couche de protection.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le matériau de la seconde couche de protection possède une valeur d'électronégativité inférieure d'au moins 0,1, de préférence d'au moins 0,2, à la valeur d'électronégativité du matériau de la première couche de protection.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche fonctionnelle à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge est une couche à base d'Ag.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la première couche de protection est à base de Ni.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la première couche de protection est à base de NiCr, de préférence à base d'un alliage NiCr 80/20.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le matériau de la seconde couche de protection est choisi parmi le titane, l'aluminium ou le tantale, de préférence le titane.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la première couche de protection est déposée selon une épaisseur comprise entre 0,5 nm et 2,5 nm, de préférence 0,5 nm et 2 nm, et avantageusement 0,6 nm et 1,5 nm.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la seconde couche de protection est déposée selon une épaisseur comprise entre 2 nm et 6 nm.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le matériau de la seconde couche de protection est déposé sous forme métallique ou sous-oxydée et en ce qu'il est oxydé ensuite par le plasma oxydant du dépôt de la couche suivante.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la seconde couche diélectrique transparente est constituée à base d'un élément différent du matériau de la seconde couche de protection.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'au moins une des première et seconde couches diélectriques transparentes comprend un oxyde métallique à base de zinc.

5 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le dit oxyde métallique est un oxyde d'un alliage à base de zinc et d'étain.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'au moins une des première et seconde couches diélectriques comprend deux couches d'oxyde d'alliages à base de zinc et d'étain dans des proportions différentes.

10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que chacune des première et seconde couches diélectriques comprend un oxyde métallique à base de zinc.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on dépose au moins deux couches fonctionnelles à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge suivie chacune par le dépôt de  
15 premières et secondes couches de protection et en ce qu'on dépose au moins une couche intermédiaire diélectrique entre les dites couches fonctionnelles.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que, pour terminer le revêtement multicouche, on dépose une couche finale de protection à base de titane.

20 21. Procédé de fabrication d'un vitrage bombé ou trempé pourvu d'un revêtement multicouche, caractérisé en ce qu'un substrat revêtu obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 est ensuite soumis à une opération de bombage ou de trempe.

22. Vitrage pourvu d'un revêtement multicouche, caractérisé en ce  
25 qu'il comprend un substrat en verre sur lequel est déposée au moins une couche fonctionnelle à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, la couche fonctionnelle ou au moins une des couches fonctionnelles étant entourée d'au moins une couche diélectrique transparente, et en ce que la dite couche fonctionnelle est surmontée, sur sa face opposée au substrat et directement en  
30 contact avec elle, d'une première couche de protection d'au plus 3 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau à base de métal ou semi-métal sous forme

métallique, nitrurée ou sous-oxydée dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,9 et dont la valeur de l'électronégativité est inférieure à celle du matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, suivie d'une seconde couche de protection d'au plus 7 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau à base de métal ou de semi-métal sous forme substantiellement totalement oxydée dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,4 et qui est différent du matériau de la couche diélectrique transparente qui lui est directement contiguë.

23. Vitrage selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux couches fonctionnelles et en ce que chacune des couches fonctionnelles est surmontée des dites première et seconde couches de protection.

24. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que la ou au moins une des premières couches de protection est composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,8, et de préférence inférieure à 1,7.

25. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que la ou au moins une des secondes couches de protection est composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,6, et de préférence supérieure à 1,8.

26. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, caractérisé en ce que la valeur de l'électronégativité du matériau de la ou d'au moins une des premières couches de protection est inférieure d'au moins 0,05 à celle du matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge qui lui est contigu .

27. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, caractérisé en ce que le matériau de la ou d'au moins une des secondes couches de protection possède une valeur d'électronégativité inférieure à la valeur d'électronégativité du matériau de la première couche de protection qui lui est contiguë.

28. Vitrage selon la revendication 27, caractérisé en ce que le matériau de la ou d'au moins une des secondes couches de protection possède une valeur d'électronégativité inférieure d'au moins 0,1, de préférence d'au moins 0,2, à

la valeur d'électronégativité du matériau de la première couche de protection qui lui est contiguë.

29. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 22 à 28, caractérisé en ce que la ou au moins une des couches fonctionnelles est à base d'Ag et en ce que la ou les dites premières couches de protection sont à base d'un alliage de Ni et de Cr, et la ou les dites secondes couches de protection sont formées d'oxyde de titane.

30. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 22 à 29, caractérisé en ce qu'au moins une des couches diélectriques est à base d'un oxyde de zinc.

31. Vitrage selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'au moins une des couches diélectriques comprend un oxyde d'un alliage de zinc et d'étain.

32. Vitrage selon la revendication 31, caractérisé en ce que chacune des couches diélectriques comprend un oxyde d'un alliage de zinc et d'étain.

33. Vitrage bombé ou trempé pourvu d'un revêtement multicouche, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat en verre sur lequel est déposée au moins une couche fonctionnelle à base d'un matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge, la couche fonctionnelle ou au moins une des couches fonctionnelles étant entourée d'au moins une couche diélectrique transparente, et en ce que la dite couche fonctionnelle est surmontée, sur sa face opposée au substrat et directement en contact avec elle, d'une première couche de protection d'au plus 3 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau à base de métal ou semi-métal sous forme oxydée ou sous-oxydée dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,9, suivie d'une seconde couche de protection d'au plus 7 nm d'épaisseur géométrique composée d'un matériau à base de métal ou de semi-métal sous forme substantiellement totalement oxydée dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,4 et qui est différent du matériau de la couche diélectrique transparente qui lui est directement contiguë.

34. Vitrage selon la revendication 33, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux couches fonctionnelles et en ce que chacune des couches fonctionnelles est surmontée des dites première et seconde couches de protection.

35. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 33 ou 34, caractérisé en ce que la ou au moins une des premières couches de protection est composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est inférieure à 1,8, et de préférence inférieure à 1,7.

5 36. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, caractérisé en ce que la ou au moins une des secondes couches de protection est composée d'un matériau dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est supérieure à 1,6, et de préférence supérieure à 1,8.

10 37. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 33 à 36, caractérisé en ce que la valeur de l'électronégativité du matériau de la ou d'au moins une des premières couches de protection est inférieure à celle du matériau réfléchissant le rayonnement infrarouge qui lui est contigu, et de préférence inférieure d'au moins 0.05.

15 38. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 33 à 37, caractérisé en ce que le matériau de la ou d'au moins une des secondes couches de protection possède une valeur d'électronégativité inférieure à la valeur d'électronégativité du matériau de la première couche de protection qui lui est contiguë.

20 39. Vitrage selon la revendication 38, caractérisé en ce que le matériau de la ou d'au moins une des secondes couches de protection possède une valeur d'électronégativité inférieure d'au moins 0,1, de préférence d'au moins 0,2, à la valeur d'électronégativité du matériau de la première couche de protection qui lui est contiguë.

25 40. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 33 à 39, caractérisé en ce que la couche fonctionnelle est à base d'Ag et en ce que la ou les dites premières couches de protection sont à base d'un alliage de Ni et de Cr, et la ou les dites secondes couches de protection sont formées d'oxyde de titane, et en ce qu'au moins une des couches diélectriques comprend un oxyde à base de zinc, de préférence à base d'un alliage zinc-étain.

30 41. Vitrage pourvu d'un revêtement multicouche, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat en verre sur lequel sont successivement déposées au



moins une première couche diélectrique transparente, une couche fonctionnelle à base d'argent, une première couche de protection à base d'un alliage de nickel sous forme métallique, nitrurée, oxydée ou sous-oxydée, directement en contact avec la couche fonctionnelle, une seconde couche de protection à base d'oxyde de titane, déposée sur et en contact avec la première couche de protection, et une seconde couche diélectrique transparente composée d'un matériau différent du matériau de la seconde couche de protection qui lui est directement contiguë.

42. Vitrage selon la revendication 41, caractérisé en ce que la seconde couche de protection possède une épaisseur géométrique d'au plus 7 nm.

43. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 41 ou 42, caractérisé en ce que la première couche de protection possède une épaisseur géométrique d'au plus 3 nm.

44. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 41 à 43, caractérisé en ce que la première couche de protection est à base d'un alliage de nickel et de chrome.

45. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 41 à 44, caractérisé en ce qu'au moins une des couches diélectriques transparentes est à base d'oxyde de zinc.

46. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 41 à 45, caractérisé en ce qu'au moins une des couches diélectriques transparentes est à base d'un oxyde de zinc et d'étain.

47. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 41 à 46, caractérisé en ce qu'il a subi un traitement thermique de type trempe ou bombage et en ce que la première couche de protection à base d'un alliage de nickel, de préférence à base de nickel et de chrome, est au moins partiellement oxydée suite au dit traitement thermique.

48. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 41 à 47, caractérisé en ce qu'au moins deux couches fonctionnelles à base d'argent sont déposées sur le substrat en verre, séparées par au moins une couche intermédiaire diélectrique, et en ce que des dites premières et secondes couches de protection sont déposées sur et directement en contact avec chacune des couches fonctionnelles.